

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОЛЕВОГО СОСТАВА ВНЕШНЕЙ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЫ НА СИЛИКАТНЫЕ БЕТОНЫ

Левчук Н.В.

Введение. В последние десятилетия развитие таких отраслей промышленности, как нефтеперерабатывающая, целлюлозно-бумажная, химическая и др., внедрение новых химических и биологических технологий в производственные процессы в зарубежной и отечественной промышленности, приводят к росту числа предприятий с агрессивными технологическими средами. Такое увеличение уровня производительности способствует существенному изменению состава атмосферного воздуха, природных, промышленных сточных вод и окружающей среды в целом.

Состав атмосферного воздуха характеризуется повышенным содержанием кислотных оксидов (CO_2 , SO_2 , SO_3 , H_2S т.д.), усиливающих агрессивность окружающей среды по отношению к бетонам и арматуре железобетонных конструкций. Степень агрессивного воздействия, а также характер коррозионных повреждений зависит не только от химической природы - состава агрессивной среды, но и от влажности газовой среды, температуры окружающей среды, условий контакта и других факторов [1]. Содержащийся в атмосфере углекислый газ, во влажной среде реагирует с гидратными соединениями бетонов, в том числе и силикатных, ухудшая эксплуатационные свойства материала, железобетонных конструкций. Наиболее химически активным в этих реакциях является гидроксид кальция, способствующий образованию карбонатных и гидрокарбонатных новообразований в поровом пространстве бетона.

Атмосферные осадки содержат небольшое количество сульфат-ионов, хлорид-ионов, а также растворенного в воде углекислого газа, однако в городских условиях, где содержание дымовых и выхлопных газов больше, значение pH атмосферных вод снижается до 5,5 [2]. Слабокислая среда атмосферных осадков, попадающих на поверхность бетонных конструкций, может вызывать коррозионные повреждения бетона за счет химического взаимодействия компонентов пористых бетонов с агрессивными ионами атмосферных вод с образованием растворимых продуктов коррозии или с выделением труднорастворимых соединений, снижающих прочностные характеристики самого бетона.

Существенное влияние на коррозионную стойкость силикатных бетонов оказывает фактический состав природных или промышленных сред, в которых основную роль агрессивных ионов играют карбонат- или гидрокарбонат-ионы, а также сульфат-ионы. Так, установлено, что на степень агрессивности сульфатных природных вод значительное влияние оказывает содержание в них временной жесткости (бикарбонатной щелочности). Влияние содержания бикарбонатных ионов (HCO_3^-) проявляется в уменьшении интенсивности процесса сульфатной коррозии [3].

При pH больше 8,5 количество углекислоты мало и практически малоощутимо. Углекислота является малорастворимым слабым электролитом, поэтому в воде устанавливается равновесие между ионами HCO_3^- и молекулами CO_2 . Если количество CO_2 превышает равновесие, то он способен реагировать с цементным камнем с образованием новых количеств CaCO_3 , т.е. такая углекислота будет агрессивной по отношению к бетону. Увеличенное количество CO_2 сверх равновесного создает условия для растворения защитной карбонатной пленки на поверхности бетонных композитов, а растворенный в воде углекислый газ приобретает агрессивные свойства. В этом случае последовательность разрушения бетона по В.М. Москвину протекает следующим образом:

Зона I – «зона разрушения» (насыщенная бикарбонатом вода взаимодействуя с гидроксидом кальция цементного камня образует малорастворимый осадок карбоната кальция);

Зона II – «зона уплотнения» (в этой зоне происходит сужение каналов, по которым движется вода), далее фильтрующая насыщенная углекислотой вода растворяет цементный камень по механизму коррозии первого вида, т.е. начинается

Зона III – «зона выщелачивания».

Основная часть. В зависимости от вида извести и условий, в которых происходит ее твердение, различают три типа твердения: карбонатное, гидратное и **гидросиликатное**. Нас интересует гидросиликатное твердение. Прочность автоклавных изделий формируется в результате взаимодействия двух процессов:

- структурообразования, обусловленного синтезом гидросиликатов кальция;
- деструктивного, обусловленного внутренними напряжениями.

Образование различных форм гидросиликатов обуславливает прочностные характеристики известково-песчаных изделий:

- гидросиликаты кальция $(0.8-1.5)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot(0,5-2)\text{H}_2\text{O}$ обеспечивают получение бетонов высокой прочности

- тоберморит и особенно гидросиликат $(1.8-2.4)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot(1-1,5)\text{H}_2\text{O}$ характеризуется менее выраженными вяжущими свойствами;

- с другой стороны, гидросиликаты состава $(0.8-1.5)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot(0,5-2)\text{H}_2\text{O}$ и тоберморит, отличаются пониженной морозостойкостью и повышенной склонностью к усадке при высыхании;

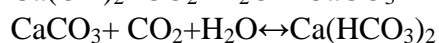
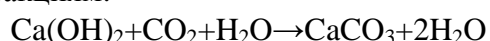
- наличие в бетонах гидросиликатов состава $(1.8-2.4)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot(1-1,5)\text{H}_2\text{O}$ способствует повышению морозостойкости и стойкости против действия углекислоты воздуха.

Строительные материалы, и в первую очередь их поверхности, в течении длительной эксплуатации разрушаются в основном в результате двух видов воздействия: коррозионного, связанного с влиянием на материал внешней, агрессивной среды, и эрозионного, вызываемого механическим воздействием.

Практика эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций показывает, что воды, содержащие агрессивную углекислоту в количестве более 300 мг/л сильно агрессивны. При исследовании влияния углекислотной коррозии следует учитывать следующие теоретические положения:

- процесс углекислотной коррозии бетона в не напорных конструкциях идет на поверхности раздела фаз «раствор CO_2 - бетон», т. е. является гетерогенным процессом;

- механизм углекислотной коррозии цементного камня бетона определяется двумя взаимосвязанными процессами: образованием карбоната кальция и растворением его по реакциям:



Коррозия цементного камня, также как и в газосиликатном бетоне, в среде, содержащей агрессивную углекислоту, идет с разложением всех минералов. В обратимой реакции следует различать углекислоту связанную в гидрокарбонате $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Появление в растворе «сверхравновесного» количества углекислоты вызывает растворение новых порций CaCO_3 . Эта избыточная кислота называется агрессивной. Углекислотная коррозия действует на бетон тем слабее, чем больше в водном растворе гидрокарбонатов кальция и магния.

Необходимо учитывать влияние на строительные материалы и хлоридов, содержание которых в окружающей среде не велико, однако, именно хлориды являются одними из наиболее агрессивных компонентов по отношению к строительным материалам. Хлориды способны образовывать такие кальцевые соединения как гидрофилит, сингарит, антрацит и другие. Эти соли, при наличии влаги могут растворяться и при последующем высыхании вновь образовывать кристаллы. В таких процессах увеличивается объем кристаллов, что создает кристаллизационное давление [4] и приводит к разрушению материала.

Основными эксплуатационными характеристиками силикатных бетонов являются высокая коррозионная стойкость, термостойкость, устойчивость к температурным и атмосферным воздействиям, долговечность. Силикатные блоки обладают термоизоляционными свойствами благодаря своей пористости [1]. Однако, если поры наполнены водой, силикатные блоки теряют свойства теплоизолятора. Уже при поглощении влаги на 4% наполовину уменьшается эффективность теплоизоляции.

В связи с существующей проблемой разрушения силикатных бетонов при воздействии агрессивной окружающей среды мы предлагаем методику и проводим серию экспериментов, связанных с исследованием содержания ионов кальция (Ca^{2+}) в водных вытяжках из образцов силикатных блоков, выдержанных в среде с содержанием различной концентрации ионов хлора. При этом исследовалось содержание кальция в растворах соли NaCl, в которых выдерживались образцы в течении 1, 3, 7, 14 и т.д. суток. процесс углекислотной коррозии бетона можно исследовать по изменению концентрации Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- ,

Углекислота может присутствовать в растворе в виде трех форм:

- 1 Свободная углекислота, которая образуется при взаимодействии CO_2 и H_2O ;
2. Углекислота в виде HCO_3^- ;
3. Углекислота в виде CO_3^{2-} .

Все три формы могут переходить из одной в другую в зависимости от **pH** среды.

Исследования проводятся по следующей методике:

1. Первую серию образцов массой 100 грамм (15 шт.) погружаем в 1 литр дистиллированной воды.

2. Вторую серию образцов массой 100 грамм (15 шт.) погружаем в 1 литр 0,1н раствора NaCl (5,85 г-экв/сут).

3. Третью серию образцов массой 100 грамм (15 шт.) погружаем в 1 литр 0,25н раствора NaCl (14,6 г-экв/сут).

4. Через сутки достаём образцы и высушиваем в течении следующих суток в обычных условиях при комнатной температуре. Затем образец растираем в керамической ступке до порошкообразной массы и готовим вытяжку при соотношении 1г молотого порошка на 100 мл дистиллированной воды. Вышеописанный метод повторяем через трое суток, семь суток и так далее.

5. В воде и растворах солей после каждых суток замачивания образцов определяем содержание ионов кальция, pH, щелочность. Те же самые показатели определяются в вытяжках образцов силикатного бетона. По изменению концентрации содержания кальция в водных растворах и вытяжках определяем зависимость воздействия внешних факторов, в частности, солевого воздействия, на устойчивость образцов силикатного камня.

Предварительные результаты исследований представлены в таблицах.

Таблица 1 - Дистиллированная вода с контрольными образцами

| Показатели | 1 сутки | 3 сутки | 7 сутки | 21 сутки |
|----------------------------------|------------|------------|------------|-------------|
| $\text{Ca}^{2+}/\text{CaO}$ мг/л | 26,05 | 24,54 | 23.51 | 23.00 |
| pH | 9,48 | 9,06 | 9, 03 | - |

Таблица 2 – 0,1н раствор NaCl, в который погружались образцы

| Показатели | 1 сутки | 3 сутки | 7 сутки | 21 сутки |
|----------------------------------|------------|------------|------------|-------------|
| $\text{Ca}^{2+}/\text{CaO}$ мг/л | 130,26 | 100,20 | 66,13 | 49, 82 |
| pH | 9,80 | 9,91 | 8,65 | - |

Таблица 3 - 0,25н раствор NaCl, в который погружались образцы

| Показатели | 1 сутки | 3 сутки | 7 сутки | 21 сутки |
|----------------------------|------------|------------|------------|-------------|
| Ca ²⁺ /CaO мг/л | 155, 75 | 126,25 | 82,16 | 80,00 |
| pH | 9,81 | 8,21 | 8,59 | - |

Выводы. 1. Практически у всех представленных образцов, на основании проведенных исследований вытяжек, проявляются общие тенденции, характеризующие влияние хлорида натрия, на процессы деструкции строительного материала, по сравнению с образцами, выдержанными в дистиллированной воде.

2. В водных растворах с увеличением концентрации соли NaCl кинетика процесса вымывания кальция значительно выше, чем у образцов, содержащихся в дистиллированной воде, и увеличивается в 4-6 раз.

3. Процесс вымывания ионов кальция из образцов, содержащихся в воде, замедляется уже на третьи сутки. В тоже время, вымывание кальция из образцов бетона, содержащихся в солевых растворах, замедляется только после 14 суток выдержки.

4. Полученные данные позволяют выявить систематическую зависимость кинетики процессов вымывания ионов кальция из силикатных бетонов, при наличии во внешней среде ионов хлора различной концентрации, являющихся наиболее химически агрессивными по отношению к строительным материалам. Предлагаемая методика может быть использована для диагностики бетонов, подвергающихся воздействию агрессивной среды.

Список источников

1. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.]. – М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.
2. Левчук, Н.В. Влияние внешних экологических факторов на бетонные конструкции / материалы Международн. науч.-практ. конф., Брест, 18-20 апр. 2012 г. // УО «Брестск. гос. техн. ун-т»; под ред. А.А. Волчека [и др.]. – Брест, 2012. – 208 с.
3. Баженов, Ю.М. Технология бетона./ Ю.М. Баженов. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2003. – 499 с.
4. Фрессель, Ф. Ремонт влажных и поврежденных солями строительных сооружений / Франк Фрессель, М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2006.